

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑪ **DE 3730141 A1**

⑤ Int. Cl. 4:  
**B01D 53/34**  
A 62 D 3/00

⑳ Aktenzeichen: P 37 30 141.1  
㉑ Anmeldetag: 7. 9. 87  
㉒ Offenlegungstag: 16. 3. 89

Behördenstempel

DE 3730141 A1

㉓ Anmelder:  
Wolfrum, Jürgen, Prof. Dr., 6900 Heidelberg, DE

㉔ Erfinder:  
Antrag auf Nichtnennung

⑤ Verfahren zum Entfernen von Stickoxiden aus Verbrennungsgasen in einem weiten Temperaturbereich

E 3730141 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven, nichtkatalytischen Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Hilfe von  $\text{NH}_2$ -bildenden Substanzen wie z. B. Ammoniak, Harnstoff, Aminen u. a. unter besonderer Berücksichtigung der Einflüsse von Kohlenmonoxid und der Schwefeloxide  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ , dadurch gekennzeichnet, daß man die heißen Verbrennungsgase im Bereich von 650 bis 1500°C mit dem Reduktionsmittel und dem entsprechenden Zusatzstoff, der auch durch die Verbrennung im Rauchgas enthalten sein kann, in Kontakt bringt, wobei die Ammoniakmenge zwischen 0,5 und 5 mol pro mol NO liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an CO im Bereich zwischen 0 und 5 Vol.-%, die Temperatur im Bereich von 650 und 1000°C und die Sauerstoffmenge im Bereich von 0 bis 10 Vol.-% liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an CO im Bereich kleiner 5 Vol.-% liegt, wobei die Temperatur zwischen 650 und 1500°C und Sauerstoff im Konzentrationsbereich unter 0,1 Vol.-% vorhanden ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an CO im Bereich kleiner 5 Vol.-% liegt, wobei die Temperatur zwischen 1100 und 1500°C und Sauerstoff im Konzentrationsbereich unter 0,1 Vol.-% vorhanden ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich  $\text{SO}_2$  und/oder  $\text{SO}_3$  im Abgas vorhanden ist und die Sauerstoffmenge im Bereich von 0 bis 10 Vol.-% liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff  $\text{SO}_2$  im Konzentrationsbereich unter 5 Vol.-% enthalten ist, wobei die Temperatur zwischen 1100 und 1500°C liegen kann.
7. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, wobei zusätzlich  $\text{SO}_3$  im Rauchgas vorhanden ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, wobei zusätzlich zu CO der Zusatzstoff  $\text{SO}_3$  zur Minimierung der nach Anwendung des beschriebenen Verfahrens verbliebenen CO- sowie  $\text{NH}_3$ -Menge verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8 wobei durch Variation der Konzentrationen der Zusatzstoffe CO,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  eine Regelung der optimalen Zutmischtemperatur im Bereich von 650 bis 1500°C gewährleistet ist.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Verbrennungsabgasen durch homogene selektive Reduktion.

In den letzten Jahren wurden beträchtliche Anstrengungen gemacht, Stickstoffmonoxid aus Verbrennungsabgasen zu entfernen. Die Verbrennungsabgase enthalten typischerweise zwischen 0,2 und 10 Vol.-% Sauerstoff und je nach Stickstoffgehalt des Brennstoffs und Verbrennungstemperatur bis zu 0,3 Vol.-% NO. Bei den Maßnahmen zur Verringerung der Stickoxidemission unterscheidet man zwischen Primärmaßnahmen, d. h. Änderung der Verbrennungsbedingungen, z. B. durch gestufte Verbrennung, und Sekundärmaßnahmen, z. B.

ohne Einsatz von Katalysatoren.

Die Nachteile beim Einsatz von Katalysatoren sind hohe Investitionskosten, Vergiftungsgefahr durch Partikel oder gasförmige Verbrennungsprodukte, Aktivitätsverlust, und die Notwendigkeit der Einhaltung des engen Temperaturbereichs u. a.

Bei Anwendung von Primärmaßnahmen ist es möglich, daß der CO-Gehalt der Verbrennungsgase übergehend von typischerweise kleiner 0,01 Vol.-% auf Werte weit über 1 Vol.-% steigen kann. Gleichzeitig beobachtet man eine Absenkung des Sauerstoffgehaltes auf Werte unter 0,5 Vol.-%. Eine weitere wichtige Klasse von Verbindungen, die einen starken Einfluß auf den Verlauf der chemischen Reaktion in Verbrennungsabgasen nehmen können, sind die Oxide des Schwefels,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ . Durch alleinige Maßnahmen auf der Primärseite wird die Verbrennung im unterstöchiometrischen Gebiet mit anschließender Sekundärluftzufuhr durch die starke Abhängigkeit der Schadstoffbildung von der Reaktionsführung, sowie durch die Bildung hoher Konzentrationen an CO, das bei den in Verbrennungsanlagen vorliegenden Temperaturen stark korrosiv wirken kann, dahingehend beschränkt, daß es nur in den seltensten Fällen gelingt, die gesetzlichen Grenzwerte für Stickoxide sicher einzuhalten.

Die homogene Gasphasenreaktion durch Einspritzung von Ammoniak bzw.  $\text{NH}_2$ -Vorläufern in die Verbrennungsabgase bietet den Vorteil, daß diese geringere Kosten verursacht und das Verfahren durch Partikel oder andere Verbrennungsprodukte nicht behindert wird. Im US-Patent Nr. 39 00 554 (Auslegungsschrift des Deutschen Patentes Nr. 24 11 672) wird die Erfindung von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak beschrieben. Als Zusatzstoff wird vorzugsweise Wasserstoff verwendet. Die Temperatur kann in diesem Fall bei Abwesenheit des Reduktionsmittels im Bereich von 870 bis 1095°C und bei Anwesenheit zwischen 705 und 1095°C variieren, wobei der Wasserstoffgehalt unter 10 mol pro mol  $\text{NH}_3$  liegt. Im US Patent Nr. 84 01 815 wird ein analoges Verfahren beschrieben, das einen starken Temperaturgradienten ausnutzt, um die verbleibende  $\text{NH}_3$ -Menge zu reduzieren. S. Azuhata et al. (18th. Symp. (Int.) Combust. 845, (1981)) beschreiben die Erniedrigung der optimalen Reduktionstemperatur bei Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Der entscheidende Nachteil dieser Verfahren ist der enge Temperaturbereich von ca. 100–150°C, der eine effektive Reduktion der Stickoxide, in diesem Falle des NO, gestattet. Zur zuverlässigen Entfernung von Stickoxiden aus Verbrennungsprozessen durch selektive Reduktion reicht dieses enge Temperaturfenster oft nicht aus, da wechselnde Betriebsbedingungen starke Konzentrations- und Temperaturveränderungen im Abgas verursachen. Daher ist man bestrebt, ein einfaches Verfahren zu entwickeln.

Um ein Verfahren zum Entfernen von Stickstoffmonoxid aus Verbrennungsprozessen durch selektive Reduktion bereitzustellen wird erfindungsgemäß das Stickstoffmonoxid enthaltende Verbrennungsgas in einer homogenen Gasphasenreaktion mit 0,5 bis 10 Mol Ammoniak oder einer  $\text{NH}_2$ -bildenden Substanz je Mol NO bei 650 bis 1500 °C in Kontakt gebracht, wobei geeignete Zusatzstoffe im Gasgemisch vorhanden sein müssen oder zugemischt werden. Optimale Voraussetzungen bietet hierfür die Anwesenheit von Verbindungen wie CO,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  in den Abgasen einer Feuerung.

Unter diesen Bedingungen sind Schwankungen in der

der Last eines Kraftwerkes auftreten ohne Bedeutung. CO kann auf zwei Wegen bereitgestellt werden. Einerseits durch Ausnutzung der hohen CO-Gehalte, wie sie bevorzugt im Abgas einer Feuerung mit Primärmaßnahmen auftreten können, andererseits durch Zusatz von CO zum Treibmittel, mit dem der Ammoniak in den Abgasstrom eingeblasen wird. Bei Wechsel von Ammoniak zu Harnstoff als Reduktionsmittel wird CO durch den Zerfall von  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  zu  $\text{NH}_2$  und CO bereitgestellt.

$\text{SO}_2$  kann ebenfalls auf mehreren Wegen in das Reaktionssystem eingebracht werden. Sowohl durch Ausnutzung des im Abgas bereits vorhandenen Konzentrationsniveaus, wie durch externe Zugabe durch geeignete Eindüsung. Bei Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  nach der Verbrennung wird ein kleiner Teil des Schwefelgehaltes in Form von  $\text{SO}_3$  auftreten. In Fällen, wo eine zusätzliche  $\text{SO}_3$ -Konzentration nötig werden sollte, kann dies durch Zugabe hochverdünnter Schwefelsäure, die sich bei den gewählten Temperaturen zu Wasser und Schwefeltrioxid zersetzt, geschehen.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist auch der Gehalt an Sauerstoff im Verbrennungsabgas. Die Anwendung von Primärmaßnahmen zur Verminderung der Stickoxidbildung in der Verbrennung führt oft zu hohen CO und sehr geringen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen. Liegen die Sauerstoffkonzentrationen im Abgas unter 0,1 Vol.-%, so kann die gewünschte Reduktion von NO auch bei Abwesenheit von  $\text{SO}_2$  bei Temperaturen bis  $1500^\circ\text{C}$  ausgeführt werden.

Als wichtiger Parameter für die Einsetzbarkeit eines solchen Verfahrens müssen die Restkonzentrationen an Ammoniak sowie die des Kohlenmonoxids beachtet werden. Ammoniak reagiert mit Schwefeloxiden und auch mit Stickoxiden zu  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  bzw.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und bildet unerwünschte Ablagerungen an kalten Stellen der Anlage. Für beide Verbindungen sind enge Grenzwerte gesetzt worden. Wie in den nachstehend aufgeführten Beispielen erläutert, können durch den Einsatz von CO,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  als Zusatzgase oder durch den geringen Sauerstoffgehalt die benötigten Bedingungen (insbesondere die erforderlichen Temperaturen) eingestellt werden, die eine Minimierung der restlichen NO-,  $\text{NH}_3$ - und CO-Mengen erlauben. Diese Effekte können, wie in Beispiel Nr.6 beschrieben, ausgenutzt werden, ein Verfahren entwickeln, daß mit einer vereinfachten Regelung auskommt und bei dem die Rest-Ammoniak- und die Rest-CO-Menge durch hohe Temperaturen, mitunter durch zusätzliche Luftzufuhr, entfernt werden.

Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel 1

Beim Einsatz primärer Maßnahmen zur Reduktion der Stickoxide durch Änderung der Reaktionsführung bei der Verbrennung können, wie vorstehend erwähnt, in vielen Fällen größere Mengen an Kohlenmonoxid entstehen. Gleichzeitig wird die Sauerstoffkonzentration sehr stark herabgesetzt. Die noch verbliebenen Stickoxidwerte sind geringer als bei Verbrennung mit Luftüberschuß und stellen somit geringere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Reduktionsverfahrens. Die gesetzlich vorgesehenen Grenzwerte können daher mit dem oben beschriebenen Verfahren in einem breiten Temperaturbereich, ohne kostenaufwendige Regelung erreicht werden. Die geringen Sauerstoffkon-

aber auf Grund der hohen Temperatur und weiterer Luftzufuhr leicht entfernt werden kann.

Bedingungen:  $\text{NO} = 0,04\text{Vol.-%}$ ,  $\text{NH}_3 = 0,06\text{ Vol.-%}$ ,  $\text{O}_2 = \text{variabel}$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 2\text{ Vol.-%}$ ,  $\text{CO} = 0,5\text{ Vol.-%}$ , Rest Stickstoff.

Tabelle 1

$T(^{\circ}\text{C})$	$\text{O}_2\text{ Vol.-%}$ 0,1 NO/ $\text{NO}_0$	0,05 NO/ $\text{NO}_0$	0,01 NO/ $\text{NO}_0$
900	0,04	0,02	0,99
1000	0,08	0,04	0,98
1100	0,13	0,07	0,92
1200	0,22	0,11	<0,01
1300	0,33	0,16	<0,01
1400	0,44	0,24	<0,01
1500	0,68	0,49	0,100

Die verbliebenen Ammoniakkonzentrationen liegen im Bereich kleiner 0,0002 Vol.-%.

Bedingungen:  $\text{NO} = 0,04\text{Vol.-%}$ ,  $\text{NH}_3 = 0,06\text{ Vol.-%}$ ,  $\text{O}_2 = \text{variabel}$ ,  $\text{CO} = 0,5\text{ Vol.-%}$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 2\text{ Vol.-%}$ , Rest  $\text{N}_2$

Tabelle 2

$T(^{\circ}\text{C})$	$\text{O}_2\text{ Vol.-%}$ 2 NO/ $\text{NO}_0$	1 NO/ $\text{NO}_0$	0,5 NO/ $\text{NO}_0$
530	1,0	1,0	1,0
680	<0,01	<0,01	<0,01
730	<0,01	<0,01	<0,01
760	0,03	0,04	0,04
770	0,06	0,07	0,06
810	0,13	0,11	0,08
830	0,16	0,13	0,09
880	0,28	0,22	0,14

#### Beispiel 2

Bedingungen:  $\text{NO} = 0,08\text{Vol.-%}$ ,  $\text{NH}_3 = 0,08\text{ Vol.-%}$ ,  $\text{O}_2 = 2\text{ Vol.-%}$ ,  $\text{SO}_2 = 1\text{ Vol.-%}$ , Rest  $\text{N}_2$

Ist bei der Reaktion 1 Vol.-%  $\text{SO}_2$  vorhanden, so verschiebt sich das Konzentrationsminimum des Stickoxids zu höheren Temperaturen.

Tabelle 3

$T(^{\circ}\text{C})$	NO/ $\text{NO}_0$
1100	0,68
1150	0,15
1200	0,18
1250	0,24
1300	0,29
1350	0,33

#### Beispiel 3

$O_2 = 2 \text{ Vol.-%}$ ,  $SO_2 = 1 \text{ Vol.-%}$ ,  $SO_3 = 0,01 \text{ Vol.-%}$

Tabelle 4

$T(^{\circ}C)$	$NO/NO_0$	5
1100	0,40	
1150	0,14	
1200	0,18	
1300	0,23	10
1400	0,38	

Beispiel 4

Die Kombination von  $SO_2$  und CO gewährleistet eine effektive Kontrolle über die Lage der optimalen Zuzusmischtemperatur für die selektive Reduktion der Stickoxide in sauerstoffhaltigen Abgasen.

Bedingungen:  $NO = NH_3 = 0,08 \text{ Vol.-%}$ ,  $O_2 = 2 \text{ Vol.-%}$ ,  $H_2O = 2 \text{ Vol.-%}$  a)  $SO_2 = 1 \text{ Vol.-%}$ ,  $CO = 0,1 \text{ Vol.-%}$

Tabelle 5

$T(^{\circ}C)$	$NO/NO_0$	25
1000	0,91	
1100	0,11	
1200	0,23	30
1300	0,38	
1400	0,47	

35

40

45

50

55

60

65